


Cleaning liquid for semiconductor devices

Patent Number: ☐ EP0901160, A3
Publication date: 1999-03-10
Inventor(s): AOYAMA TETSUO (JP); HASEMI RYUJI (JP); IKEDA HIDETOSHI (JP);
MARUYAMA TAKETO (JP)
Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO (JP)
Requested Patent: ☐ JP11067632
Application
Number: EP19980115330 19980814
Priority Number
(s): JP19970221564 19970818
IPC Classification: H01L21/321
EC Classification: H01L21/3213C4D
Equivalents: ☐ US5962385
Cited patent(s): US5478436; EP0773480; JP11016882

Abstract

A cleaning liquid for semiconductor devices comprising 0.1 to 10% by weight of a fluorine compound, 72 to 80% by weight of an organic solvent soluble in water, and the remaining amount of water. The cleaning liquid can remove resist residues left remaining after dry etching and ashing in the wiring step in the production of semiconductor integrated circuits rapidly and completely at a low temperature and does not corrode wiring materials. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[°]

H01L 21/304

(11) 공개번호 특1999-023681

(43) 공개일자 1999년03월25일

| | |
|------------|--|
| (21) 출원번호 | 특1998-033477 |
| (22) 출원일자 | 1998년08월18일 |
| (30) 우선권주장 | 1997-221564 1997년08월18일 일본(JP) |
| (71) 출원인 | 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 오오히라 아키라 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고 |
| (72) 발명자 | 마루야마 다케도 일본국 니가타켄 니가타시 다유하마 아자신와리 182 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 니가타켄큐쇼 내 하세미 류지 일본국 니가타켄 니가타시 다유하마 아자신와리 182 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 니가타켄큐쇼 내 이케다 히데토시 일본국 니가타켄 니가타시 다유하마 아자신와리 182 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 니가타켄큐쇼 내 마오야마 데츠오 일본국 니가타켄 니가타시 다유하마 아자신와리 182 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 니가타켄큐쇼 내 |
| (74) 대리인 | 김종갑, 남계영, 이후동 |

심사청구 : 없음

(54) 반도체장치용 세정제

요약

반도체 집적회로의 배선공정에있어서의 드라이에칭, 에칭후에 잔존하는 레지스트잔재물을 저온 단시간으로 완전히 제거할수있고 또한 배선재료를 부식시키지않는 반도체장치용 세정제를 제공한다.

불소화합물을 0.1~10중량%, 수용성유기용제를 72~80중량% 함유하고 잔여분이 물로된 반도체장치용 세정제.

도표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본발명의 레지스트막을 마스크로해서 에칭을 행하여 Al합금(Al-Si-Cu)배선체를 형성하고 다시포 산소플라즈마에칭을 행한후의 반도체장치의 단면도

도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|-----------------------|------------|
| 1 : 실리콘기판 | 2 : 산화막 |
| 3 : 티탄 | 4 : 질화티탄 |
| 5 : Al합금(Al-Si-Cu)배선체 | 6 : 레지스트잔재 |

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본발명은 반도체집적회로의 제조공정에 있어서 사용되는 반도체장치용 세정제에 관한 것이며 다시포 상세하게는 드라이에칭(dry etching)후의 포토레지스트 잔재(photo resist residues)를 박리하기위한 반도체

장치를 세정제에 관한것이다.

반도체집적회로는 무기질기체상에 포토레지스트를 도포하여 노출현상에 의해 패턴을 형성하고 이어서 그 포토레지스트패턴을 마스크(mask)로하고 비마스크영역의 무기질기체를 반응성가스를 사용해서 드라이에칭을 행한후 애싱(ashing)을 행하여 잔존하는 레지스트잔재(보호되적층)를 무기질기체로부터 박리시키는 방법의에해 제조된다. 특히 상기한 무기질기체상의 레지스트를 드라이에칭하는 때에는 통상 염소계가스를 사용하고있으나 드라이에칭시에 염소계의 반응성가스와 레지스트의 반응물인 레지스트잔재가 생성된다. 이 보호되적막이 잔존하면 단선이나 배선미상의 원인이되고 각종 사고를 일으키기 때문에 보호되적막의 완전한 제거가 요망된다.

종래의 이들방법의 레지스트잔재를 박리시키는 방법에 있어서 사용되는 세정액으로서는 알칼리성박리제가 일반적으로 사용되고있다. 상기한 알칼리성박리제로서는 알칼올아민 또는 폴리알킬렌폴리아민의 에틸렌옥사이드부가물, 술포화합물, 및 글리콜모노알킬에테르로된 박리제(일본국 특개소 62-49355호) 디메틸술포시드를 주성분으로하고 이것과 디메틸렌글리콜모노알킬에테르 및 질소함유유기히드록시화합물로된 박리제(일본국 특개소 64-42653호)등을 들수가있다. 그러나 상기한 알칼리성박리제에 있어서는 사용시에 흡습한 수분때의해 아민이 해리되어서 알칼리성을 나타내고 박리후에 알코올등의 유기용제를 사용하지않고 수세를 행한경우에는 수세시에 알칼리성을 나타내고 이것에의해 미세배선가공의 배선재료에 많이 사용되는 알루미늄등에대한 부식작용이 강하게되어 근년의 치수정밀도가 엄격한 미세가공에는 바람직하지않다.

근년에 레지스트잔재의 제거능력이 높고 또한 간편한 방법으로서 불소화합물에 유기계의 용제 및 부식방합유하는 수용액으로된 반도체장치용 세정제가 사용되어오고있다(일본국 특개평 7-201794호, 특개평 8-20205호).

본명이 이루고자하는 기술적 과제

그러나 상기한 드라이에칭의 염소계가스에 불소계가스를 첨가하거나 혹은 고밀도플라즈마를 사용하는등 해마다 드라이에칭조건이 다시도 엄격하게되어 그 결과 레지스트잔재가 보다 변성화하므로써 상기한 불소계 반도체장치용 세정제에서는 완전한 제거가 되지않게 되어있다.

또 세정제중에 Na,K 등으로 대표되는 알칼리금속이 존재하면 이들 금속이 기판표면상에 흡착되어 이 상태에서 기판상에 소자를 형성하면 저온상태에서도 상기한 알칼리금속에 기인해서 소자내를 이동하는 가동에 의해 소자특성이 열화하기쉽고 원료에 대한 제품의 비율이 저하하기 쉽다고하는 문제가 있었다.

이상과같이 반도체집적회로의 배선공정에 있어서의 드라이에칭, 애싱후에 잔존하는 레지스트잔재를 저온, 단시간에 완전히 제거할수 있고 또한 배선재료를 부식시키지않는 반도체장치용 세정제가 요망되고있다.

본명의 구성 및 작용

본발명자들은 상기한 종래기술에 있어서의 각종문제점을 해결하기위해 예의 검토를 행하여 반응성가스를 사용한 드라이에칭, 애싱후에 잔존하는 레지스트잔재를 박리시키는때 불소화합물과 다량의 수용성용매를 함유하는 수용액을 반도체장치용 세정제로서 사용함으로써 배선재료등을 부식시키는일이 없이 극히 용이하게 박리시킬수 있는 것을 발견해서 본발명을 완성하기에 이르렀다.

즉 본발명은 불소화합물을 0.1~10중량%, 수용성유기용제를 72~80중량% 함유하고 잔여분이 물로된것을 특징으로하는 반도체장치용 세정제에 관한것이다.

본발명에 사용되는 불소화합물은 일반식 R_nF (R은 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기)로 표시되고 예를 들면 불화암모늄, 불화수소산, 산성불화암모늄, 메틸아민불화수소염, 에틸아민불화수소염, 프로필아민불화수소염, 불화테트라에틸암모늄, 불화테트라에틸암모늄등을 들수가 있다. 이들 불소화합물중에서 바람직하게는 불화암모늄, 불화테트라에틸암모늄이며 보다 바람직하게는 불화암모늄이다. 이들 불소화합물은 2종이상을 병용해도된다. 불소화합물은 전체용액중 0.1~10중량%의 농도범위로 사용되고 바람직하게는 0.1~5중량%이며 보다 바람직하게는 0.5~1.5중량%이다. 불소화합물의 양이 과다하면 알루미늄등의 배선재료에의 부식이 생기고 또 과소하면 레지스트잔재의 박리력이 저하하여 바람직하지않다.

본발명에 사용되는 수용성용제로서는 포름아미드, 모노메틸포름아미드, 디메틸포름아미드, 아세트아미드, 메틸아세트아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈등의 아미드류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디메틸술포시드등의 에테르류, 술포란등의 술포류, 디메틸술포시드등의 술포시드류, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 글리세린등의 알코올류등을 들수가있다. 이들의 수용성유기용제중에서 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술포시드가 바람직하다. 이들 수용성유기용제는 2종이상을 병용해도된다. 또 상기한 수용성유기용제는 전체용액중 72~80중량%의 농도범위로 사용되지만 바람직하게는 72~75중량%이다. 수용성유기용제가 72중량%보다 낮은 농도에서는 배선재료의 부식이 격심하게되고 80중량%보다 높은 농도에서는 레지스트잔재의 박리성이 저하한다. 본발명에 사용되는 물의 양에 대해서는 특히 제한은없고 불소화합물, 수용성유기용제등의 배합량을 감안해서 사용된다.

또 상술한바와같이 세정제중에 Na,K등의 알칼리금속이 존재하면 이들 금속이 기판표면상에 흡착되어 소자특성이 열화하기 쉽고 원료에 대한 제품의 비율이 저하하기쉽다는 문제가 생기지만 이와같은 문제를 개선하기위해 본발명의 세정제에 있어서의 사용하는 물, 불소화합물 및 수용성유기용제는 이온교환막이나 이온교환수지등으로 처리한것을 사용하는것이 바람직하고 이것에의해 본발명의 반도체장치용세정제는 그 알칼리금속이농도가 0.5ppm이하로하는것이 바람직하다.

본발명의 반도체장치용세정제는 포토레지스트를 도포한 무기질기체에 반응성가스에 의한 드라이에칭을 행하여 다시도 플라즈마에 의한 애싱을 행한후에 잔존하는 레지스트잔재를 박리하기위해 사용된다. 본발명의 반도체장치용 세정제를 사용해서 레지스트잔재를 박리시키는때에 통상은 상온에서 충분하지만 필요에

따라 적절히 가열한다. 다시도 본발명에 사용되는 린스(rinse)액으로는 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로판올 등의 알코올을 사용할수도 있으나 초순수만에 의한 린스라도 하등 문제는 없다. 또 상기한 알코올과 초순수와와 혼합물을 린스액으로서 사용하는것도 하등 지장이 없다. 본발명의 세정액에는 필요에 따라 양이온계, 음이온계, 비이온계 등의 계면활성제를 첨가하는것이 바람직하고 또 당류, 당알코올, 폴리페놀류, 제4급암모늄염 등의 무기질기체의 부식방지제를 첨가하는것도 하등 지장이없다.

본발명의 세정제가 사용되는 무기질기체에는 실리콘, α-실리콘, 폴리실리콘, 실리콘산화막, 실리콘질화막, 알루미늄, 알루미늄합금, 티탄, 티탄-텅스텐, 질화티탄, 텅스텐, 탄탈, 탄탈산화물, 탄탈합금, 크롬, 크롬산화물, 크롬합금, ITO(인듐, 주석산화물)등의 반도체배선재료 혹은 갈륨-비소, 갈륨-인, 인듐-인 등의 화합물반도체, 다시도 LCD의 유리기판등을 들수가 있다.

(실시예)

다음에 실시예에 의해 본발명을 구체적으로 설명한다. 단 본발명은 이를 실시예에 의해 제한되는것은 아니다.

실시예 1~11

레지스트막을 마스크로해서 드라이에칭을 행하여 Al합금(Al-Si-Cu)배선체를 형성하여 다시도 산소플라즈마에 의해 회화처리를 행하여 도1에 나타내는 반도체장치를 제작했다. 즉 이 반도체장치는 실리콘기판(1)상에 산화막(2)이 형성되고 산화막(2)상에 배선체인 Al합금(5)이 형성되고 측면벽에 레지스트잔재(6)가 잔존하고있는것이다. 또한 바리어메탈(barrier metal)로서 티탄(3), 질화티탄(4)이 존재하고있다.

표1에 나타내는 조성의 반도체장치 세정제에 상기에서 제작한 반도체장치를 표 1에 나타내는 처리조건으로 침지한후 초순수로 린스를 행하여 건조시켰다. 측면벽에 잔존하는 레지스트잔재의 박리성, 및 Al합금층의 표면의 부식상태에 대해서 전자현미경(SEM)관찰을 행했다. 또 세정후의 반도체장치의 전기특성을 하기 EBIC(electron beam induced current)에의해 측정했다.

결과를 표 1에 나타낸다.

또한 SEM관찰에의한 평가의 표시는 다음과같이했다.

(박리성) ◎ :완전히 제거되었다.

○ : 거의완전히 제거되었다.

△ : 일부잔존물이 확인되었다.

× : 대부분이 잔존하고있었다.

(부식성) ◎ : 부식은 전혀 확인되지않았다.

○ : 부식은 거의 확인되지않았다.

△ : 클레이터상 혹은 피트상의 부식이 확인되었다.

× : 알루미늄배선체의 전면에 거칠음이 확인되고 다시도 Al-Si-Ox층의 후퇴가 확인되었다.

또 세정제중의 알칼리이온농도(Na+K)는 프레임레스원자흡광분석장치(flameless atomic absorption sepectrometry)를 사용해서 측정했다.

비교예 1~4

표 2에 나타내는 조성의 반도체장치세정제에 상기한 실시예와 같은방법으로 제작한 반도체장치를 표 2에 나타내는 처리조건으로 침지시킨후 초순수로 린스를 행하여 건조시켰다. 측면벽에 잔존하는 레지스트잔재의 박리성, 및 Al합금층의 표면의 부식상태에 대해서 전자현미경(SEM)관찰을 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또한 SEM관찰에의한 평가의 표시는 실시예와 같다.

[표 1a]

| | | 불소화합물 | | 수용성용매 | | 첨가물 | |
|-------------|----|----------------|-----|---------------|----|--------------------|------|
| | | 농도 중량% | 종류 | 농도 중량% | 종류 | 농도 중량% | |
| 실 시 예 | 1 | 불화암모늄 | 1.0 | 디메틸포름 아미드 | 72 | - | - |
| | 2 | 불화암모늄 | 1.0 | 디메틸포름 아미드 | 72 | TMAF ¹⁾ | 1.0 |
| | 3 | 불화암모늄 | 1.0 | N-에틸피로 리돈 | 74 | - | - |
| | 4 | 불화암모늄 | 1.0 | N-에틸피로 리돈 | 72 | 비이온성계 면활성제 | 0.05 |
| | 5 | 불화암모늄 | 3.0 | 디메틸포름 아미드 | 75 | - | - |
| | 6 | 불화암모늄 | 1.0 | 디메틸아세 트아미드 | 72 | - | - |
| | 7 | 불화암모늄 | 1.0 | 디메틸술폰 시드 | 72 | - | - |
| | 8 | 불화테트라 메틸암모늄 | 1.5 | 디메틸포름 아미드 | 78 | - | - |
| | 9 | 불화암모늄 | 0.5 | 디메틸포름 아미드 | 76 | - | - |
| | 10 | 불화암모늄 | 0.5 | N-에틸피로 리돈 | 77 | - | - |
| | 11 | 불화암모늄 | 1.0 | 디메틸포름 아미드 | 78 | - | - |

1) TMAF : 테트라메틸암모늄포름산염

[표 1b]

| | | 물 농도 중량% | 알칼리 이온농도 (ppm) | 침지조건 | | 레지스트잔 사박리성 | 시합금 부식성 | 전기특성 |
|-------------|----|----------------|----------------------|------|----|---------------|------------|------|
| | | | | 시간 | | | | |
| 실 시 예 | 1 | 27.0 | 0.2 | 23 | 5 | ◎ | ◎ | 양호 |
| | 2 | 26.0 | 0.1 | 23 | 5 | ◎ | ◎ | 양호 |
| | 3 | 25.0 | 0.2 | 23 | 5 | ◎ | ◎ | 양호 |
| | 4 | 26.95 | 0.1 | 23 | 5 | ◎ | ◎ | 양호 |
| | 5 | 22.0 | 0.05 | 23 | 5 | ◎ | ○ | 양호 |
| | 6 | 27.0 | 0.1 | 23 | 5 | ◎ | ○ | 양호 |
| | 7 | 27.0 | 0.2 | 23 | 5 | ◎ | ○ | 양호 |
| | 8 | 20.5 | 0.1 | 23 | 5 | ◎ | ◎ | 양호 |
| | 9 | 23.5 | 0.05 | 23 | 10 | ◎ | ◎ | 양호 |
| | 10 | 22.5 | 0.3 | 23 | 10 | ◎ | ◎ | 양호 |
| | 11 | 21.0 | 0.2 | 23 | 10 | ◎ | ◎ | 양호 |

[표 2b]

| | | 불소화합물 | | 수용성용매 | | 첨가물 | |
|-------------|---|-----------|------|---------------|----|-----------|---|
| | | 농도 중량% | 종류 | 농도 중량% | 종류 | 농도 중량% | |
| 비 교 예 | 1 | 불화암모늄 | 1.0 | - | - | - | - |
| | 2 | - | - | 디메틸포름 아미드 | 72 | - | - |
| | 3 | 불화암모늄 | 0.05 | 디메틸포름 아미드 | 72 | - | - |
| | 4 | 불화암모늄 | 0.03 | 디메틸아세 트아미드 | 90 | - | - |

1) TMAF : 테트라메틸암모늄포름산염

[표 2b]

| | | 물 농도 중량% | 알칼리 이온농도 (ppm) | 침지조건 | | 레지스트잔 사박리성 | 시합금 부식성 | 전기특성 |
|-------------|---|----------------|----------------------|------|---|---------------|------------|------|
| | | | | 시간 | | | | |
| 비 교 예 | 1 | 99.0 | 0.5 | 23 | 5 | △ | × | 불량 |
| | 2 | 28.0 | 0.7 | 23 | 5 | × | ⊗ | 불량 |
| | 3 | 27.95 | 0.6 | 23 | 5 | △ | ○ | 불량 |
| | 4 | 9.97 | 0.9 | 23 | 5 | △ | ○ | 불량 |

본 발명의 효과

본 발명의 반도체장치용 세정제를 사용함으로써 반응성가스를 사용한 드라이에칭, 애싱후에 잔존하는 레지스트잔재를 배선재료 등을 부식시키는일이 없이 극히 용이하게 박리시킬수가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 불소화합물을 0.1~10중량%, 수용성유기용제를 72~80중량% 함유하고 잔여분이 물로된것을 특징으로하는 반도체장치용 세정제.

청구항 2. 제1항에 있어서,

불소화합물이 R_nNF(R은 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기)로 표시되는 화합물인 반도체장치용 세정제.

청구항 3. 제1항에 있어서,

불소화합물이 불화암모늄 또는 불화테트라메틸암모늄인 반도체장치용 세정제.

청구항 4. 제1항에 있어서,

불소화합물을 0.1~1.5중량%함유하는 반도체장치용 세정제.

청구항 5. 제1항에 있어서,

수용성유기용제가 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미도, 디메틸술폰시드 및 N-메틸피롤리돈으로된 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 반도체장치용 세정제.

도면

도면

